


**PRODUCTION OF PARTICULATE METALLIC COMPOUND**

Patent Number: JP1230407  
Publication date: 1989-09-13  
Inventor(s): SHIYUU TOKUGEN; others: 03  
Applicant(s): JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
Requested Patent:  JP1230407  
Application Number: JP19880270995 19881028  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B13/32; C01G1/02  
EC Classification:  
Equivalents: JP2600341B2

**Abstract**

**PURPOSE:**To obtain the title metallic compound free from particle flocculation with narrow particle size distribution, by mixing an organometallic compound hydrolyzable at low temperatures with a mixture of water and an organic solvent followed by raising temperature to effect hydrolysis to facilitate particle size control.

**CONSTITUTION:**Firstly, distilled water or ion exchange water (esp. with an electrical conductance of  $\leq 2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) and an organic solvent (esp. with a freezing point of  $\leq -10^\circ\text{C}$ , e.g., butanol, ethyl acetate, hexane, xylene) are mixed with each other in the amount of pref. 1-15 pts.wt. of the water based on 100 pts.wt. of the organic solvent. Thence, the resultant mixture is mixed with a hydrolyzable organometallic compound or its complex (e.g., an alkoxide of Si, Ge, Ti, Zr or Al) at such temperatures that said organometallic compound cannot be hydrolyzed (e.g., at  $\leq -30^\circ\text{C}$ ) followed by raising temperature to pref.  $\leq 0^\circ\text{C}$  (esp.  $\leq -10^\circ\text{C}$ ) to carry out hydrolysis for several minutes to 20hrs., thus obtaining the objective particulate metallic compound. Preferably, the amount of the organometallic compound to be used is 20-400 pts. based on 100 pts.wt. of a mixture of the water and the organic solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-230407

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)9月13日

C 01 B 13/32  
C 01 G 1/02  
// C 01 G 23/053  
25/02

6939-4G

7202-4G

7202-4G

7202-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 微粒子状金属化合物の製造方法

⑰ 特 願 昭63-270995

⑱ 出 願 昭63(1988)10月28日

優先権主張 ⑲ 昭62(1987)11月17日 ⑳ 日本(JP) ㉑ 特願 昭62-288552

㉒ 発 明 者 周 徳 元 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

㉓ 発 明 者 山 田 欣 司 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

㉔ 発 明 者 永 田 正 樹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

㉕ 発 明 者 松 村 喜 雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

㉖ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉗ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

微粒子状金属化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 水と有機溶媒との混合物と、(b) 加水分解性有機金属化合物および/またはその錯体とを、該有機金属化合物の加水分解が起こらない温度で混合したのち、該混合系を昇温して該有機金属化合物を加水分解させることを特徴とする微粒子状金属化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、微粒子状金属化合物の製造方法に関し、さらに詳細には金属酸化物、金属水酸化物などの金属化合物の微粒子状金属化合物の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、セラミックスなどの粉体成形の分野において、微細加工可能な高寸法精度材料として粒径分布が狭く、粒子凝集の少ない金属化合物の微粒

子が求められている。このような要求の一部を満たす金属化合物の微粒子を、有機溶媒中の金属アルコキシドの加水分解により製造する方法が、例えば特開昭61-266308号公報に提案されている。

しかし、前記方法において生成する粒子は、粒径分布が広く、また凝集し易いという問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、粒径制御が容易であり、粒子凝集がほとんどなく粒径分布の狭い微粒子状金属化合物を製造する方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、(a) 水と有機溶媒との混合物（以下「(a)混合物」という）と、(b) 加水分解性有機金属化合物（以下、単に「(b)有機金属化合物」という）および/またはその錯体（以下、これらを「(b)成分」という）とを、該有機金属化合物の加水分解が起こらない温度で混合したのち、該混合系を昇温して該有機金属化合物を加水分解させることを

特徴とする微粒子状金属化合物の製造方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

#### (a)混合物

本発明で用いる(a)混合物は、水と有機溶媒とを均一に溶解混合して、あるいは水を有機溶媒に分散混合して得られる。

本発明で用いる水としては、一般水道水、蒸溜水、イオン交換水などを用いることができる。

これらのうち、蒸溜水またはイオン交換水が好ましく、特に電気導度が $2\mu s/cm$ 以下のイオン交換水が好ましい。

本発明で用いる有機溶媒としては、(b)有機金属化合物が水と反応して加水分解しない温度以下の凝固点を有するもの、すなわち凝固点が $0^{\circ}C$ 以下、特に $-10^{\circ}C$ 以下のものが好ましい。

このような有機溶媒は、(b)成分と混合することにより、さらに凝固点を低下させることができる。

この有機溶媒としては、(b)有機金属化合物との反応性を有しないもの、例えばアルコール類、脂

肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類などを挙げることができる。

これらの有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、ベンジルアルコール、メチルシクロヘキサノール、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、ヘキサントリオール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、ギ酸ブチル、ギ酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、酢酸ベンジル、3-メトキシブチルアセテート、2-エチルブチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ペンチル、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノ

ン、ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチラール、アセタール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、ミシチレン、テトラリン、ブチルベンゼン、シメン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、

クロロプロパン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、クロロブタン、クロロペンタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、プロモメタン、プロモエタン、プロモプロパン、プロモベンゼン、クロロプロモメタンなどを挙げることができる。これらのうち、アルコール類、エステル類および炭化水素類が好ましく、特にブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、トリメチルヘキサノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ペンタン、ヘキサン、キシレンなどが好ましい。また、前記有機溶媒は、単独でまたは2種以上組み合わせる使用することができる。

(a)混合物は、水と有機溶媒とを混合することによって調製される。水と有機溶媒とが均一に溶解混合する場合には、(a)混合物をそのまま使用する。

また、水と有機溶媒とが均一に混合しない場合には、例えば1, 2-ビス-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)-1-エタンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(6)ノニルフェニルエーテルなどの界面活性剤を利用したり、攪

拌処理、超音波処理などの方法で均一に分散して使用する。

(a)混合物において、水の使用量は、有機溶媒 100重量部に対し、好ましくは1〜50重量部、さらに好ましくは1〜30重量部、特に好ましくは1〜15重量部であり、50重量部を超えると生成する粒子の凝集が激しくなることがある。

(b)有機金属化合物

(b)有機金属化合物は、そのままでもあるいは有機溶媒に均一に溶解混合または分散混合して用いられる。

本発明に用いられる(b)有機金属化合物としては、一般式  $R_nM_nX_n$ 、(式中、Mは金属原子、Rは水素原子または有機基、Xは加水分解性基であり、a、bはそれぞれMの原子価によって定まる0〜7の整数である)で表される有機金属化合物を挙げることができる。

前記一般式のMは、好ましくは金属アルコキシドまたは金属カルボキシレートが合成可能な金属原子、すなわち周期律表第Ⅲ、ⅣあるいはⅤ族の

3〜5価の金属原子であり、具体的にはケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アンチモン、ビスマス、バナジウム、ニオブ、タンタル、ランタノイド、アクチノイドなどの金属原子が挙げられ、好ましくはケイ素、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、アルミニウムである。

Rは、水素原子または有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などの炭素数1〜12のアルキル基；クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、ブロモプロピル基、ブromoオクチル基、トリフロロプロピル基などの炭素数1〜12のハロゲン化アルキル基；グリシドキシプロピル基、エポキシシクロヘキシルエチル基などの炭素数1〜12のエポキシアルキル基；アミノプロピル基、アミノブチル基などの炭素数1〜12のアミノアルキル基；フェニル基、ベンジル基などの炭素数6〜12の芳香族基；ビニル

7

基、アリル基、アクリルオキシプロピル基、メタクリルオキシプロピル基などの炭素数2〜12の感光性基が挙げられる。

Xは、金属原子Mに結合した加水分解性基であり、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基などの炭素数1〜12のアルコキシ基、イミノヒドロキシ基、アミノヒドロキシ基、エノキシ基、アミノ基、カルバモイル基など、また塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子も加水分解性基として挙げられる。

aおよびbは、金属原子Mの原子価により定まるそれぞれ0〜7の任意の整数である。

このような有機金属化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、チタンテトラプロポキ

8

シド、チタンテトラブトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、テトラクロロシラン、テトラプロモシラン、ジメチルジクロロシラン、テトラキス(ジエチルアミノ)シラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジルトリクロロシラン、ベンジルトリエトキシシラン、1-ブチルフェニルジクロロシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、8-ブromoオクチルトリクロロシラン、3-ブromoプロピルトリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-グリシド

キシプロビトリメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルビス(メチルエチルケトキシミン)シラン、3-メタクリロキシプロビトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロビトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロビトリクロロシラン、3-アクリロキシプロビトリメトキシシランなどを挙げることができ、特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、チタンテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシドが好ましい。

これらの(Ⅱ)有機金属化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせ使用することができる。

(Ⅱ)有機金属化合物を均一に溶解混合または分散混合する場合に用いる有機溶媒としては、前記(Ⅰ)混合物の有機溶媒を使用することができる。有機溶媒の使用量は、(Ⅱ)有機金属化合物100重量部に対し、好ましくは10～5,000重量部、さらに好ましくは100～3,000重量部であり、

10重量部未満では生成する微粒子が結合した状態で成長し、粒径制御が困難になる場合があり、一方5,000重量部を超えると溶液が希薄すぎて、微粒子の生成が困難な場合がある。

本発明における(Ⅱ)有機金属化合物の使用割合は、(Ⅰ)混合物100重量部に対して、好ましくは20～400重量部である。

前記(Ⅱ)有機金属化合物の使用に際しては、この有機金属化合物の加水分解の度合を制御させる目的で配位子を作用させ、錯体を形成させておくことが好ましい。

配位子は、そのままあるいは有機溶媒に均一に溶解混合または分散混合して用いられる。

本発明に用いられる配位子は、(Ⅱ)有機金属化合物と錯体を形成する能力を有する試薬である。

この配位子は、前述のように(Ⅱ)有機金属化合物の加水分解の度合を制御する役目を果たす。その結果として、生成した微粒子の凝集の度合いを軽減するものである。かかる配位子の種類は、(Ⅱ)有機金属化合物の加水分解の度合を制御する機能さ

11

えあれば一座配位子でも多座配位子でもよく、特に限定されるものではない。配位子上のドナー原子は、酸素、イオウ、窒素あるいは炭素原子がよく、特に酸素または窒素原子が好ましい。また、この配位子上に、これら異なる種類のドナー原子が同時に存在してもよい。

ここで、酸素ドナー原子の配位基としては、カルボキシレート基、ケトン基、アルコール基、アルコキシ基などを、窒素ドナー原子の配位基としては、アミノ基、イミノ基、オキシム基などを挙げることができ、特に酸素ドナー原子におけるカルボキシレート基、ケトン基、アミノ基などが好ましい。

このような配位子の具体例としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、n-カプロン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸などのカルボン酸類化合物；アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、エチルアセチルアセトン、ジアセチルアセトン、ジベンゾイルメタン、サリチルアルデヒドな

12

どのケトン類化合物；エチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,3-ジメチルブタン-2,3-ジオールなどのアルコール類化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、プロピレンジアミン、2,4-ペンタンジアミン、トリメチレンジアミンなどのアミン類化合物；アラニン、アスパラギン酸、グリシン、イミノ二酢酸、サルコシン、セリンなどのアミノ酸類化合物などを挙げることができ、特にステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、アセチルアセトン、プロパン-1,2-ジオール、2,3-ブタンジオール、エチレンジアミンが好ましい。

これらの配位子は、単独であるいは2種以上組み合わせ使用することができる。

配位子を均一に溶解混合または分散混合する場合に用いる有機溶媒としては、前記(Ⅰ)混合物の調製に用いられる有機溶媒を使用することができる。

この有機溶媒の使用量は、配位子100重量部

13

14

に対して、好ましくは10～5,000重量部、さらに好ましくは100～2,000重量部であり、10重量部未満では生成する錯体の溶解性が悪くなる場合があり、一方5,000重量部を超えると溶液が希薄すぎて微粒子の生成が困難になる場合がある。

本発明における(c)配位子の使用割合は、(b)有機金属化合物100重量部に対して、好ましくは1～30重量部、さらに好ましくは3～20重量部であり、1重量部未満では生成した微粒子の凝集の度合いが大きい場合があり、一方30重量部を超えると微粒子の生成が困難となる場合がある。

本発明における(a)混合物と(b)有機金属化合物とを混合する場合は、(b)有機金属化合物が水により加水分解しない温度、例えば-30℃以下で行われる。

また、(a)混合物と(b)有機金属化合物の錯体とを混合する場合には、前記のように(b)有機金属化合物が水により加水分解しない温度で、(a)混合物、(b)有機金属化合物および配位子を一気に混合して

もよいが、好ましくは(b)有機金属化合物と配位子とを反応させてなる錯体を含有する溶液と(a)混合物とを前記のような低温で混合する。ここで、(b)有機金属化合物と配位子とを混合する際、室温において一気に混合することもできるが、配位子の有機溶媒溶液を、(b)有機金属化合物またはその溶液に滴下して混合することが好ましい。この混合によって沈澱が生じる場合には、加熱により沈澱を溶解させ、透明な錯体溶液を得る。通常、錯体を形成させる反応は、相対湿度が2%以下で行う。

また、この錯体溶液は、(a)混合物との反応性を調整する目的で濃縮しても、有機溶媒を追加してもよい。

以上の(a)混合物と(b)成分との低温での混合を達成するためには、各成分を別々に冷却したのち混合し、(b)有機金属化合物が水により加水分解しない温度で攪拌することによって均一に分散させる。

(a)混合物を冷却する際に、水の有機溶媒に対する可溶量が少ない場合、微細な氷晶が析出することがあるが、本発明においては氷晶の析出した(a)

15

混合物をそのまま使用することもでき、本発明を実施するに好ましい状態の一つである。

なお、氷晶を均一に発生させるため、氷晶核を形成する物質を(a)混合物に入れることができる。

この氷晶核を形成する物質としては、例えばギ酸、酢酸、シュウ酸などのカルボン酸類；グリセロール、エチレングリコールなどのアルコール類；ギ酸エチル、酢酸エチルなどのエステル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類；および界面活性剤を挙げることができる。また、氷晶形成の前後に、超音波照射することも有効である。

前記のような冷却した(a)混合物は、例えば冷却した有機溶媒と加湿気流とを接触させ、微細な氷晶を析出させて調製することもでき、冷却した容器と加湿気流とを接触させ、微細な氷晶を析出させたのち、冷却した有機溶媒を添加し調製することもできる。

16

また、低温の液体窒素と加湿気流との接触により、微細な氷晶を液化気体中に析出させたのち、有機溶媒を添加し、低温の状態で液体窒素を気化して調製することもできる。

さらに、例えばブタノールを用いる場合には、前記のような氷晶の析出は起こらず、冷却された(a)混合物をそのまま使用することもできる。

また、(a)混合物と(b)成分とからなる混合系には、低温における(b)有機金属化合物の加水分解を促進するための触媒として、酸、アルカリ、炭酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウムなどを添加することもできる。

本発明においては、(a)混合物と(b)成分とを混合したのち、該混合系を昇温して加水分解を行うが、生成する金属化合物の微粒子の凝集を減少させるために、好ましくは0℃以下、特に好ましくは-10℃以下で加水分解を行う。

加水分解時間は、加水分解温度および用いる(b)有機金属化合物の種類によって変わるが、通常、数分～2.0時間程度である。

17

18

前記の加水分解によって生成する金属化合物の微粒子は、ろ過、遠心分離などにより反応生成液から分離し、常温乾燥、熱風乾燥、赤外線乾燥、噴霧乾燥、真空乾燥などにより乾燥する。

このようにして得られた金属酸化物、金属水酸化物などの金属化合物からなる微粒子は、保存による凝集が起こり難く、そのままセラミックスの材料として使用してもよいし、あるいは仮焼して使用してもよい。

本発明で得られる金属化合物の微粒子の粒径は、加水分解温度および加水分解時の(b)成分などの制御によってコントロールすることができ、通常、 $0.02 \sim 10 \mu m$ 程度のものとして得られる。

一般に、加水分解温度を低下させることによって粒径が小さくなり、同時に粒子凝集の度合いが減少し、(b)成分濃度を上昇させることによって粒径を大きくすることができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制約

されるものではない。

なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り、重量基準である。

また、調製例中の(a)有機金属化合物の加水分解開始温度の測定および実施例中の各種測定は、次の方法によって行った。

#### 加水分解開始温度

クロメル／アルメル熱電対を(a)混合物と(b)有機金属化合物との混合物中に固定したのち、 $1^\circ C$ ／分で昇温させ、(a)混合物と(b)有機金属化合物とが反応すると同時に微粒子が生成し始める温度を加水分解開始温度として測定した。

#### 粒子形状および粒径

日本電子製、走査型電子顕微鏡 J S M - 8 4 0 を用いて撮影した写真より、金属化合物の粒子形状および粒径を求め、粒径分布を決定し、平均粒径を算出した。

#### 粒子凝集

(1)ユニオンギケン (UNION GIKEN) 社製、オートマティックパーティクルアナライザー (AUTOMATIC

1 9

PARTICLE ANALYZER) PA-101 を用いて、遠心沈降法により、ブタノール溶液中の金属化合物のストークス径を求め、平均粒径を算出し、これにより強、弱で示した。

(2)日本電子製、走査型電子顕微鏡 J S M - 8 4 0 を用いて撮影した写真より、独立粒子の数を決定し、粒子中に占める独立粒子の占める割合を算出した。

#### 調製例 1

##### ①冷却混合物(a)-1の調製

攪拌機を備えた反応器内にブタノール 100 部と水 2 部とを仕込み、室温で 10 分間攪拌した。

次いで、攪拌しながらドライアイスとイソプロパノールからなる寒剤を用いて  $-60^\circ C$  に冷却し、無色透明な冷却混合物(a)-1を調製した。

##### ②冷却混合物(a)-2の調製

前記①と同じ反応器内に、ブタノール 100 部と水 5 部とを仕込み、以下前記①と同様にして無色透明な冷却混合物(a)-2を調製した。

##### ③冷却混合物(a)-3の調製

2 0

前記①と同じ反応器内に、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール 100 部と水 2 部とを仕込み、以下前記①と同様にして氷晶を含有する無色透明な冷却混合物(a)-3を調製した。

##### ④冷却溶液(b)-1の調製

前記①と同じ反応器内に、ブタノール 100 部とジルコニウムテトラブトキシド (加水分解開始温度:  $-30^\circ C$ ) 10 部とを仕込み、室温で 10 分間攪拌した。次いで、ドライアイスとイソプロパノールからなる寒剤を用いて  $-60^\circ C$  に冷却し、冷却溶液(b)-1を調製した。

##### ⑤冷却溶液(b)-2の調製

前記①と同じ反応器内に、ブタノール 100 部とジルコニウムテトラプロボキシド (加水分解温度:  $-30^\circ C$ ) 20 部とを仕込み、以下前記④と同様にして冷却溶液(b)-2を調製した。

##### ⑥冷却溶液(b)-3の調製

前記①と同じ反応器内に、3, 3, 5-トリメチル-1-ヘキサノール 100 部とジルコニウムテトラブトキシド 15 部とを仕込み、以下前記④

2 1

2 2

と同様にして冷却溶液(b)-3を調製した。

#### ⑦冷却溶液(b)-4の調製

前記①と同じ反応器内に、3, 3, 5-トリメチル-1-ヘキサノール100部とチタンテトラプロポキシド(加水分解開始温度; -20℃)10部とを仕込み、以下前記④と同様にして冷却溶液(b)-4を調製した。

#### ⑧冷却溶液(c)-1の調製

前記①と同じ反応器内に、ブタノール100部とステアリン酸30部とを仕込み、室温で10分間攪拌した。次いでドライアイスとイソプロパノールからなる寒剤を用いて-60℃に冷却し、冷却溶液(c)-1を調製した。

#### ⑨冷却溶液(c)-2の調製

前記①と同じ反応器内に、ブタノール100部とアセチルアセトン10部とを仕込み、以下前記⑧と同様にして冷却溶液(c)-2を調製した。

#### ⑩冷却錯体溶液(d)-1の調製

前記①と同じ反応器内に、ブタノール100部とステアリン酸1.5部とジルコニウムテトラブ

トキシド20部とを仕込み、室温で5時間攪拌して透明錯体溶液を得た。次いで、ドライアイスとイソプロパノールからなる寒剤を用いて-60℃に冷却し、冷却錯体溶液(d)-1を調製した。

#### ⑪冷却錯体溶液(d)-2

前記①と同じ反応器内に、ブタノール100部とバルミチン酸1.3部とジルコニウムテトラブトキシド20部とを仕込み、以下前記⑩と同様にして冷却錯体溶液(d)-2を調製した。

#### ⑫冷却錯体溶液(d)-3

前記①と同じ反応器内に、ブタノール100部とアセチルアセトン0.5部とジルコニウムテトラブトキシド20部とを仕込み、以下前記⑩と同様にして冷却錯体溶液(d)-3を調製した。

#### 実施例1

冷却混合物(a)-1の100部と冷却溶液(b)-1の100部とを、-60℃で混合し、15分間攪拌した。その後、攪拌しながら、-15℃に昇温し、この温度で2時間反応させて金属化合物の微粒子の分散液(イ)を得た。

23

この微粒子の分散液(イ)をろ過し、真空乾燥して金属化合物の微粒子を得、この微粒子を300℃で仮焼した。

次に、得られた金属化合物の微粒子の粒子形状および粒径を調べた。その結果を第1表に示す。

#### 実施例2～7および比較例1

第1表に示す処方および反応条件を用いた以外は、実施例1と同様にして金属化合物の微粒子の分散液(ロ)～(ト)(実施例2～7)、および比較用微粒子分散液(チ)(比較例1)を得、ろ過し真空乾燥して、それぞれから対応する金属化合物の微粒子を得、これらの微粒子を第1表に示す温度で仮焼した。

次に、得られた金属化合物の微粒子の粒子形状および粒径を調べた。その結果を第1表に示す。

#### 実施例8

冷却混合物(a)-1の100部と冷却錯体溶液(d)-1の100部とを、-60℃で混合し、15分間攪拌した。その後、攪拌しながら、-15℃に昇温し、この温度で5時間反応させて金属化合物

25

24

の微粒子の分散液(リ)を得た。

この微粒子の分散液(リ)をろ過し、真空乾燥して金属化合物の微粒子を得、この微粒子を300℃で仮焼した。

次に、得られた金属化合物の微粒子の粒子形状および粒径を調べた。その結果を第1表に示す。

#### 実施例9～10

第1表に示す処方および反応条件を用いた以外は、実施例8と同様にして金属化合物の微粒子の分散液(ヌ)～(ル)(実施例9～10)を得、ろ過し真空乾燥して、それぞれから対応する金属化合物の微粒子を得、これらの微粒子を第1表に示す温度で仮焼した。

次に、これらの金属化合物の微粒子の粒子形状および粒径を調べた。その結果を第1表に示す。

#### 実施例11

冷却溶液(b)-4の100部と冷却溶液(c)-1の5部とを仕込み、室温で攪拌して錯体溶液を得た。

これをドライアイスとイソプロパノールからなる寒剤を用いて-60℃に冷却し、冷却錯体溶液

26



を調製した。

次いで、冷却混合物(a)-2の100部と得られた冷却錯体溶液とを、-60℃で混合し、15分間攪拌した。その後、攪拌しながら、-10℃に昇温し、この温度で5時間反応させて金属化合物の微粒子の分散液(ヲ)を得た。この微粒子の分散液(ヲ)をろ過し、真空乾燥して金属化合物の微粒子を得、この微粒子を300℃で仮焼した。

次に、得られた金属化合物の微粒子の粒子形状および粒径を調べた。その結果を第1表に示す。

#### 実施例12および比較例2

第1表に示す処方および反応条件を用いた以外は、実施例11と同様にして金属化合物の微粒子の分散液(ワ)(実施例12)および比較用微粒子分散液(カ)(比較例2)を得、ろ過し真空乾燥して、それぞれから対応する金属化合物の微粒子を得、これらの微粒子を第1表に示す温度で仮焼した。次に、これらの金属化合物の微粒子の粒子形状および粒径を調べた。その結果を第1表に示す。

27

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
分散液名称	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)	(ホ)	(ヘ)	(ト)	(チ)
(a)成分の仕込み組成(部)								
(a)-1	100	-	-	-	100	-	-	-
(a)-2	-	100	-	-	-	-	-	-
(a)-3	-	-	100	100	-	100	-	-
水	-	-	-	-	-	-	2	2
ブタノール	-	-	-	-	-	-	100	100
(b)成分の仕込み組成(部)								
(b)-1	100	-	-	-	-	100	-	-
(b)-2	-	100	-	-	-	-	-	-
(b)-3	-	-	100	-	100	-	-	-
(b)-4	-	-	-	100	-	-	-	-
ジルコニウムテトラブトキシド	-	-	-	-	-	-	10	10
ブタノール	-	-	-	-	-	-	100	100
(c)成分の仕込み組成(部)								
(c)-1	-	-	-	-	-	-	-	-
(c)-2	-	-	-	-	-	-	-	-
ステアリン酸	-	-	-	-	-	-	-	-
(d)錯体溶液の仕込み組成(部)								
(d)-1	-	-	-	-	-	-	-	-
(d)-2	-	-	-	-	-	-	-	-
(d)-3	-	-	-	-	-	-	-	-
反応条件								
混合温度(℃)	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	25
反応温度(℃)	-15	-30	-15	-10	-20	-30	-15	25
反応時間(時間)	2	2	2	2	2	2	5	2
仮焼温度(℃)	300	300	500	300	300	500	300	300
結果								
得られた金属化合物	ジルコニア	ジルコニア	ジルコニア	チタニア	ジルコニア	ジルコニア	ジルコニア	ジルコニア
粒子形状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	樹枝状粉
平均粒径(μm)	0.51	0.04	0.44	0.73	0.13	0.04	0.51	0.62
粒径分布(μm)	0.41~0.63	0.03~0.06	0.31~0.52	0.57~0.91	0.09~0.12	0.03~0.06	0.41~0.63	0.41~2.05
粒子凝集	弱	弱	弱	弱	弱	弱	弱	強

28

第 1 表 (続き)

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 2
分散液名称	(リ)	(ヌ)	(ル)	(ヲ)	(ワ)	(カ)
(a)成分の仕込み組成 (部)						
(a)-1	100	-	100	-	100	-
(a)-2	-	100	-	100	-	-
(a)-3	-	-	-	-	-	-
水	-	-	-	-	-	2
ブタノール	-	-	-	-	-	100
(b)成分の仕込み組成 (部)						
(b)-1	-	-	-	-	100	-
(b)-2	-	-	-	-	-	-
(b)-3	-	-	-	-	-	-
(b)-4	-	-	-	100	-	-
ジルコニウムテトラブトキシド	-	-	-	-	-	10
ブタノール	-	-	-	-	-	100
(c)成分の仕込み組成 (部)						
(c)-1	-	-	-	5	-	-
(c)-2	-	-	-	-	5	-
ステアリン酸	-	-	-	-	-	1.5
(d)媒体溶液の仕込み組成 (部)						
(d)-1	100	-	-	-	-	-
(d)-2	-	100	-	-	-	-
(d)-3	-	-	100	-	-	-
反応条件						
混合温度 (°C)	-60	-60	-60	-60	-60	25
反応温度 (°C)	-15	-30	-30	-10	-15	25
反応時間 (時間)	5	5	5	5	5	5
板焼温度 (°C)	300	300	300	300	300	300
結果						
得られた金属化合物	ジルコニア	ジルコニア	ジルコニア	チタニア	ジルコニア	ジルコニア
粒子形状	球状	球状	球状	球状	球状	樹枝状粉
平均粒径 (μm)	2.7	2.7	1.0	0.7	1.2	15.0
粒径分布 (μm)	2.5~3.0	2.5~5.0	0.8~1.5	0.62~0.91	0.98~1.32	6.0~25.0
粒子凝集	弱	弱	弱	弱	弱	強
独立粒子の割合 (%)	95	94	80	75	70	0

29

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、粒径制御が容易であり、粒子凝集がほとんどなく、粒径分布が狭い微粒子状金属化合物が得られ、セラミックスなどの粉体成形の分野において有用である。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 白井重隆